

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



7/518698
Rec'd PCT/PTO 20 DEC 2004

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

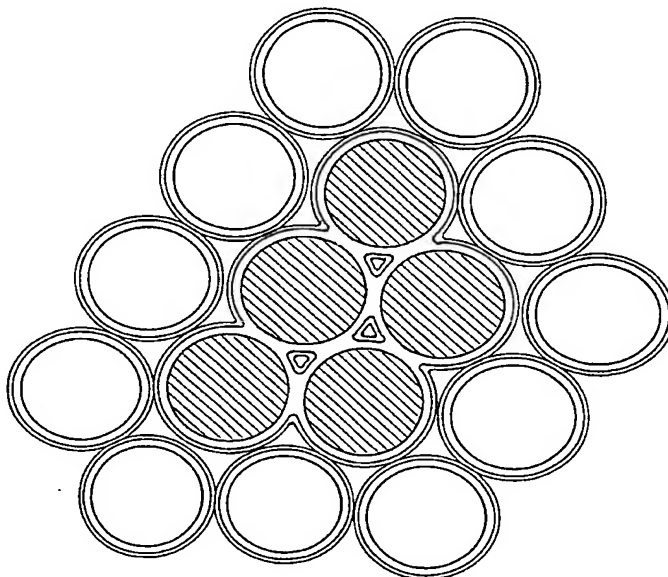
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106148 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B29C 67/00 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFER, Rolf
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/02013 [DE/DE]; Am Nohl 9, 89173 Lonsee (DE). SHEN, Jialin
[DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 46, 89134 Blaustein (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Juni 2003 (16.06.2003) (81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.
(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen
(30) Angaben zur Priorität:
202 20 325.5 ✓ 18. Juni 2002 (18.06.2002) DE
203 08 744.5 ✓ 26. März 2003 (26.03.2003) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse
225, 70567 Stuttgart (DE).
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PARTICLES AND METHODS FOR PRODUCING A THREE-DIMENSIONAL OBJECT

(54) Bezeichnung: PARTIKEL UND VERFAHREN FÜR DIE HERSTELLUNG EINES DREIDIMENSIONALEN GEGEN-
STANDES



(57) Abstract: The invention relates to particles for producing a three-dimensional object by using layer-building methods (powder-based generative rapid prototyping methods), to methods for producing a three-dimensional object therefrom, and to an object that can be produced by using the particles or the methods. The aim of the invention is to improve the precision of production methods of this type by preventing the tendency of the particles used to agglomerate. To this end, a surfactant layer is applied, whereby the nonpolar groups of the surfactants are oriented toward the particle surface thus forming a hydrophobic surface having a low tendency to agglomerate.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/106148 A1



(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Partikel für die Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasierte generative rapid prototyping Verfahren), Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes daraus, sowie einen mit den Partikeln oder den Verfahren herstellbaren Gegenstand. Aufgabe der Erfindung ist es, die Genauigkeit derartiger Herstellungsverfahren durch eine Verminderung der Agglomerationsneigung der verwendeten Partikeln zu verbessern. Dies gelingt durch Aufbringen einer Tensidschicht, wobei die unpolaren Gruppen der Tenside sich zur Partikeloberfläche hin ausrichten und so eine hydrophobe Oberfläche mit geringer Agglomerationsneigung ausbilden.

Partikel und Verfahren
für die Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes

5 Die Erfindung betrifft Partikel für die Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels schichtaufbauender Verfahren (pulverbasierte generative rapid prototyping Verfahren), Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes daraus, sowie einen mit den Partikeln oder den
10 Verfahren herstellbaren Gegenstand.

Pulverbasierte generative rapid prototyping Verfahren sind beispielsweise unter den Bezeichnungen 3D-Lasersintern oder 3D-Drucken bekannt.

15 Das sog. 3D-Drucken ist ein Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes, bei dem zunächst eine Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche ausgebracht wird und dann ausgewählte Teile der Schicht, entsprechend einem Querschnitt
20 des Gegenstandes, mit einer Flüssigkeit bedruckt werden, in der die Partikeln zumindest teilweise (oberflächlich) löslich sind, derart, dass sich die Partikel in den ausgewählten Teilen miteinander verbinden. Danach werden die Schritte des Auftragens und des Bedruckens für eine Mehrzahl von Schichten
25 wiederholt, so dass sich die verbundenen Teile der benachbarten Schichten verbinden, um den Gegenstand zu bilden.

Ein solches 3D-Druckverfahren ist beispielsweise aus den europäischen Patenten EP 0 644 809 B1, EP 0 686 067 B1 bekannt.

3D-Druckverfahren, die eine Verbindung der Partikel durch Anlösen mit der Binderflüssigkeit bewirken, haben den Nachteil, dass der fertige Gegenstand eine deutliche Schrumpfung gegenüber dem ursprünglich mit der Binderflüssigkeit bedruckten Bereich der Partikelschicht aufweist. Der Grund hierfür ist, dass einander berührende angelöste Partikel unter dem Einfluss ihrer Oberflächenspannung enger zusammenrücken, so dass nach dem Trocknen der Binderflüssigkeit eine dichtere Packung als zuvor vorliegt. Dieser Effekt ist nicht ohne weiteres zu unterdrücken, er ist auch in gewissem Umfang notwendig, um einen hinreichend festen Zusammenhalt der Partikel im fertigen Gegenstand zu erzielen. Eine schwerwiegende nachteilige Folge dieses Effekts ist jedoch, dass bei einem mit einem solchen Verfahren hergestellten Gegenstand, der eine bestimmte maximale Größe überschreitet, die Schrumpfung während des Trocknungsprozesses zur Verformung oder Rissbildung führen kann.

Um dieses Problem zu bekämpfen, sind 3D-Binderdruckverfahren entwickelt worden, bei denen die Binderflüssigkeit Zusätze (Sinterhilfsmittel) enthält, die in den bedruckten Bereichen der Schicht nach Trocknen der Flüssigkeit zurückbleiben und die es ermöglichen, die Partikel in den befeuchteten Bereichen zu verbinden, indem die gesamte bearbeitete Partikelmasse einschließlich der nicht bedruckten Bereiche so erhitzt wird, dass die Partikel in den bedruckten Bereichen unter dem Einfluss des Sinterhilfsmittels sintern, die unbedruckt gebliebenen Partikel jedoch nicht.

Ein Problem dieser Technik ist, dass die verwendeten Sinterhilfsmittel im allgemeinen mineralischer Natur sind und in der Binderflüssigkeit allenfalls dispergierbar, aber nicht löslich sind und daher einen erheblichen Verschleiß der zum

Befeuchten des Granulats eingesetzten Spritzdüsen verursachen.

5 Ein weiteres Problem der bekannten 3D-Binderdruckverfahren ist, dass infolge von Agglomeration der verwendeten Partikel mit ihnen hergestellte Gegenstände dazu neigen, einen ungleichmäßigen, rauen Oberflächenverlauf aufzuweisen, der dem Verlauf der bedruckten Bereiche nicht exakt entspricht.

10 Das sog. 3D-Lasersintern verläuft sehr ähnlich zum 3D-Drucken. Lediglich das Bedrucken mit der Binderflüssigkeit wird durch Bestrahlen mit einem Energiestrahle ersetzt, welcher die Partikeln oberflächlich erweicht oder anschmilzt und
15 so ihre Verbindung bewirkt. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus der DE 690 31 061 T2 bekannt.

Für das 3D-Lasersintern wurden in der nachveröffentlichten DE 103 13 452 A1 bereits beschichtete Partikeln mit vorteil-
20 haften Eigenschaften vorgeschlagen, deren Beschichtung auch hydrophil sein kann. Derartige Partikeln neigen infolge Wasseraufnahme aus der Luft zur ungewollten Agglomeration, die vermieden werden sollte, um eine möglichst präzise Bauteilherstellung zu gewährleisten.

25

Aufgabe der Erfindung ist, Partikel für die Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels schichtaufbauender Verfahren anzugeben, die einen oder mehrere der oben auf-
30 geführten Nachteile vermeiden, sowie Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes daraus und einen mit den Partikeln oder den Verfahren herstellbaren Gegenstand aufzuzeigen.

35 Die Aufgabe wird zum einen gelöst durch Partikel mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

Auf Kerne aus einem beliebigen Material, z.B. Metall, Keramik oder Kunststoff, beispielsweise Polymethacrylat oder Polyvinylacetal, wird zunächst eine polare Zwischenschicht aufgebracht und darauf dann eine Tensidschicht. Die Tenside ordnen sich auf der polaren Zwischenschicht zwangsläufig derart an, dass ihre polaren Gruppen zur Zwischenschicht zeigen und die unpolaren nach außen. Derartige beschichtete Partikel besitzen eine hydrophobe Oberfläche und nehmen daher kein Wasser aus der Umgebung auf. Daraus resultiert eine gute Rieselfähigkeit und eine deutliche Reduktion der Agglomerationsneigung.

So können aus den erfindungsgemäßen Partikeln Gegenstände mit glatterer Oberfläche als mit einem herkömmlichen Granulat hergestellt werden, oder bei gleicher Partikelgröße wie bei herkömmlichen Partikeln können Gegenstände mit feineren, detailreicheren Strukturen hergestellt werden.

20

Wenn die Zwischenschicht dicker ist (0,1 bis 10 Prozent des Partikelradius), kommt noch eine zweite, von der Polarität der Oberflächenschicht unabhängige Nutzwirkung hinzu. Aufgrund unterschiedlicher chemisch-physikalischer Eigenschaften der Zwischenschicht und des darunter liegenden Materials ist es nämlich möglich, die zum Herstellen eines festen Gegenstandes aus den Partikeln erforderliche teilweise Verschmelzung der Partikeln auf die Zwischenschicht zu beschränken und so in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dicke der Zwischenschicht zum darunter liegenden Material die Schrumpfung zu begrenzen. Dies gilt sowohl für das 3D-Drucken als auch das 3D-Lasersintern.

Hierfür haben sich Dicken der Oberflächenschicht im Bereich von 0,1 bis 10 % des mittleren Partikelradius als geeignet erwiesen.

Als Material für eine solche Zwischenschicht haben sich insbesondere Polyvinylpyrrolidone und Acrylpolymere als geeignet erwiesen.

5 Die Oberflächenschicht des Partikels besteht aus Tensid. Tenside sind allgemein dadurch gekennzeichnet, dass sie polare und unpolare Gruppen in einem Molekül vereinen, so dass sie in der Lage sind, die Lösung von unpolaren Substanzen in polaren Lösungsmitteln oder umgekehrt zu vermitteln, indem je-
10 weils die polare Gruppe sich an der polaren Substanz und die unpolare Gruppe an der unpolaren Substanz anlagert. Hier entspricht die Dicke der Tensidschicht möglichst genau einer Monolage, so dass die polaren Gruppen der Tensidmoleküle möglichst sämtliche zum Innern der Partikel gerichtet sind, die
15 unpolaren aber nach außen, und so die einheitlich unpolare Außenfläche des Partikels bilden.

Bei dem Tensid kann es sich um ein beliebiges aus dem Gebiet der Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittel bekanntes
20 Tensid handeln. Geeignet sind anionische (z.B. Fettalkoholsulfate, Alkylbenzolsulfonate), kationische (z.B. Tetraalkylammoniumsalze), nichtionische (z.B. Fettalkoholpolyglycoether oder Alkylpolyglycoside) oder amphotere Tenside. Beispielhaft seien genannt Natriumlaurylsulfat oder Betain.

25

Tensid und Zwischenschicht sind zweckmäßigerweise so gewählt, dass ein Lösungsmittel existiert, in welchem das Tensid löslich ist, die Zwischenschicht jedoch nicht. So ist es mög-
30 lich, zunächst die Zwischenschicht mit bekannten Verfahren (z.B. Sprühtrocknen) auf die Partikeln aufzubringen und dann darüber die Tensidschicht aufzubringen, indem die mit der Zwischenschicht versehenen Partikel mit einer sehr verdünnten Lösung des Tensids in Kontakt gebracht werden und durch Ver-
35 dampfen des Lösungsmittels getrocknet werden. Die starke Verdünnung der Lösung gewährleistet, dass sich nur eine monomo-

lekulare Tensidschicht auf der Oberfläche der Zwischenschicht ausgebildet.

Bei der oben erläuterten Ausgestaltung können die Partikel
5 einen Kern aus Metall, Keramik oder Polymermaterial aufweisen. Kern- und Beschichtungsmaterialien sollten für eine Verwendung der Partikel in einem 3D-Druckverfahren zweckmäßigerweise so gewählt sein, dass ein Lösungsmittel existiert, welches die Oberflächenschicht und die Zwischenschicht löst,
10 nicht aber den Kern. Ein solches Lösungsmittel kann in dem anschließenden 3D-Druckverfahren als Binderflüssigkeit verwendet werden. Diese Binderflüssigkeit löst zwar die den Kern umgebenden Schichten an und ermöglicht so ein Verschmelzen der Schichten benachbarter Partikel, da sie aber den Kern
15 selbst nicht angreift, ist die durch die Verschmelzung verursachte Schrumpfung maximal auf ein Maß reduziert, das proportional zum Verhältnis des Radius des Kerns zur Dicke der Oberflächenschicht und gegebenenfalls der Zwischenschicht ist.

20 Entsprechend sollten bei der Verwendung der Partikeln für ein 3D-Lasersinterverfahren Kern- und Beschichtungsmaterialien so gewählt werden, dass die Erweichungstemperatur des Kerns deutlich über jener der darüber liegenden Schichten liegt, so dass auch bei einer derartigen Verbindung das Verschmelzen
25 der Partikeln auf die oberen Schichten beschränkt wird und so die Schrumpfung minimiert wird. Besonders vorteilhaft, aber nicht notwendig, ist die Verwendung eines Materials mit niedriger Erweichungstemperatur, vorzugsweise $< 70^{\circ}\text{C}$, für die Herstellung der Zwischenschicht. Die Verwendung derartig beschichteter Partikeln erlaubt eine Reduzierung der Prozeßtemperatur,
30 und damit eine weitere Senkung der Schrumpfung.

Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen sowie der Figur 1:

35

Fig.1: Nach Bedrucken oder nach Bestrahlen verbunden Partikeln (schraffiert dargestellt) umgeben von ungebundenen Partikeln. Die Zwischen- und Tendsidschicht sind zur besseren Darstellbarkeit verdickt dargestellt.

5

Gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung ist ein Partikel als Kugel gestaltet. Es versteht sich jedoch, dass er auch eine von der Kugelform abweichende Gestalt haben kann, etwa ellipsoidisch oder unregelmäßig. Der Partikel hat einen Kern aus einem Polymermaterial, hier aus Polymethylmethacrylat (PMMA), der von einer Zwischenschicht aus Polyvinylpyrrolidon (PVP) umgeben ist. Dieses Material bildet eine polare, hydrophile Außenfläche aus. Geeignete Polyvinylpyrrolidone werden unter der Bezeichnungen Luviskol und Luvitec von der Firma BASF vertrieben; geeignet ist auch ein Acrylpolymer der Bezeichnung Bellac von der Belland AG.

Die Zwischenschicht wird erzeugt durch Lösen des Polyvinylpyrrolidon in einem wässrigen Medium, Aufbringen der Lösung auf die Partikel und Trocknen der Partikel. Vorzugsweise wird hier als Lösungsmittel Wasser verwendet, da dieses den Vorteil hat, rückstandsfrei zu verdampfen. (Geeignet ist aber auch Ethanol oder eine wässrige Ethanolllösung.) Für die Beschichtung werden die Partikeln in einem Wirbelbett durch einen Heißluftstrom fluidisiert und gleichzeitig mit der Lösung besprüht. Tropfen der Lösung, die auf Partikel stoßen und diese umhüllen, verdunsten in dem Heißluftstrom, wobei das gelöste Polyvinylpyrrolidon zurückbleibt und die Zwischenschicht bildet. Die resultierende Schichtdicke ist anhand der Konzentration der verwendeten Lösung/Suspension/Dispersion und der Dauer der Behandlung sowie der Temperatur im Wirbelbett steuerbar.

Alternativ kann auch eine Zwischenschicht aus dem Acrylpolymer Bellac aufgebracht werden, indem dieses in einem basischen wässrigen Medium mit pH von mindestens 10 gelöst wird.

Die Oberflächenschicht aus dem Tensid Natriumlaurylsulfat wird in analoger Weise wie die Zwischenschicht aus PVP durch Besprühen der im Wirbelbett fluidisierten Partikel mit einer zweiten Lösung erzeugt, die eine stark verdünnte Lösung des Tensids in Aceton ist. Da PVP in Aceton nicht löslich ist, wird die daraus bestehende Zwischenschicht in diesem zweiten Beschichtungsvorgang nicht angegriffen. Bei einer Zwischenschicht aus dem basisch löslichen Bellac wird hingegen eine verdünnte wässrige Tensidlösung verwendet, deren pH 9,5 nicht überschreitet. Dadurch wird die Bellac-Schicht nicht angegriffen. Aufgrund der starken Verdünnung der Tensidlösung bildet sich auf der Zwischenschicht aus PVP oder Bellac nur eine monomolekulare Tensidschicht aus, deren unpolare Gruppen sich einheitlich nach außen richten und so unpolare Partikeln mit geringer Agglomerationsneigung und guter Rieselfähigkeit erzeugen.

Zum Erzeugen eines Gegenstandes aus derartigen Partikeln wird eine Schicht aus Ihnen auf einer Unterlage ausgebracht und von oben mit einer Binderflüssigkeit gemäß einem vorgegebenen Muster besprüht. Zum Besprühen kann ein Gerät ähnlich einem allgemein bekannten Tintenstrahldrucker eingesetzt werden; derartige Geräte sind in den eingangs genannten europäischen Patentschriften beschrieben und werden hier nicht näher erläutert.

Als Binderflüssigkeit sind basische wässrige Lösungen wie etwa Ammoniaklösung geeignet, die auch zum Abscheiden der Zwischenschicht aus Bellac eingesetzt wurden, da sie beide Zwischenschichten und die Tensidschicht lösen, nicht aber den PMMA-Kern. Zum Einstellen einer gewünschten Viskosität der Binderflüssigkeit kann z.B. Glykol zugesetzt werden.

Durch Bedrucken von Teilen der Partikelschicht mit der Binderflüssigkeit werden die Oberflächen- und die Zwischenschicht zumindest angelöst, nicht aber der davon eingeschlossene Kern. Die Binderflüssigkeit verdunstet/verdampft und zu-

rück bleiben die miteinander verbundenen Beschichtungen mit den darin eingeschlossenen Kernen, so dass die ehemals separaten Partikeln einen zusammenhängenden Körper bilden; vgl. hierzu die verbundenen, schraffierten Partikel in **Figur 1**. In
5 der nicht von der Binderflüssigkeit getroffenen Umgebung dieses Bereichs bleiben die Partikel unverändert separat.

Durch wiederholtes Aufbringen einer Partikelschicht auf die vorherige Schicht und Bedrucken von Bereichen der neuen
10 Schicht mit Binderflüssigkeit nach einem vorgegebenen Muster, das von Schicht zu Schicht unterschiedlich sein kann, wird schließlich ein zusammenhängender Körper aus verbundenen Partikeln erhalten, der nur noch von den umgebenden, separat gebliebenen Partikeln befreit werden muss.

15 Da die als Binderflüssigkeit verwendete basische wässrige Ammoniaklösung die PMMA-Kerne der Partikeln nicht löst, bleibt deren ursprüngliche Gestalt im fertigen Gegenstand unverändert erhalten, so dass die Schrumpfung des fertigen Gegenstandes nicht stärker sein kann als das Verhältnis der Dicke
20 der Zwischenschicht zu einem mittleren Radius der Kerne der Partikel. Diese Dicke kann z.B. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ bei einem mittleren Radius von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

25 Die unpolare Natur der Außenflächen der Partikel macht das Pulver unempfindlich gegenüber der Luftfeuchtigkeit und verhindert dadurch eine Agglomeration der Partikeln. Es gewährleistet somit die Ausbildung gleichmäßiger Zwischenräume zwischen den unverbundenen Partikeln und entsprechend auch eine
30 gleichmäßige Ausbreitung von aufgespritzter Binderflüssigkeit. Die Oberflächen des erhaltenen Gegenstandes sind daher gleichmäßig glatt und folgen genau dem vorgegebenen Muster der Verteilung der Binderflüssigkeit.

35 In einem Ausführungsbeispiel zum 3D-Lasersintern haben die Partikeln einen Kern aus Polymethylmethacrylat (PMMA), der

von einer Zwischenschicht mit niedriger Erweichungstemperatur (< 70° C), hier ein Poly(ethylenglykol)amin oder -amid umgeben ist. Dieses Material bildet eine polare, hydrophile Außenfläche aus. Geeignete Poly(ethylenglykol)amine oder -amide sind in bekannten Datenbanken wie BEILSTEIN oder GMELIN aufgelistet.

Die Zwischenschicht wird erzeugt durch Lösen des Poly(ethylenglykol)amins in Methanol, Aufbringen der Lösung auf die Partikel und Trocknen der Partikel. Weitere geeignete Lösungsmittel sind tertiäre Butylmethylether oder Essigsäureethylacetat mit ebenfalls jeweils niedrigen Siedepunkten. Für die Beschichtung werden die Partikeln in einem Wirbelbett durch einen Luftstrom fluidisiert und gleichzeitig mit der Lösung besprüht. Tropfen der Lösung, die auf Partikeln stoßen und diese umhüllen, verdunsten in dem Luftstrom, wobei das gelöste Poly(ethylenglykol)amin zurückbleibt und die Zwischenschicht bildet. Die resultierende Schichtdicke ist anhand der Konzentration der verwendeten Lösung und der Dauer der Behandlung steuerbar.

Die Oberflächenschicht aus dem Tensid Natriumlaurylsulfat wird in analoger Weise wie die Zwischenschicht durch Besprühen der im Wirbelbett fluidisierten Partikel mit einer zweiten Lösung erzeugt, die eine stark verdünnte Lösung des Tensids in einem längerkettigen Alkohol, z.B. Ethanol oder Propanol, ist. Da Poly(ethylenglykol)amin in längerkettigen Alkoholen nicht löslich ist, wird die daraus bestehende Zwischenschicht in diesem zweiten Beschichtungsvorgang nicht angegriffen. Aufgrund der starken Verdünnung der Tensidlösung bildet sich auf der Zwischenschicht nach dem Verdampfen des Lösungsmittels nur eine monomolekulare Tensidschicht aus, deren unpolare Gruppen sich einheitlich nach außen richten und so unpolare Partikeln mit geringer Agglomerationsneigung und guter Rieselfähigkeit erzeugen.

Zum Erzeugen eines Gegenstandes aus derartigen Partikeln wird eine Schicht aus Ihnen auf einer Unterlage ausgebracht und von oben mit einer Laserstrahl gemäß einem vorgegebenen Muster, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, bestrahlt, so dass die Partikel in dem ausgewählten Teil verbunden werden. Danach werden die Schritte des Auftragens und des Bestrahls für eine Mehrzahl von Schichten wiederholt, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden. Ein derartiges Verfahren und eine geeignete Vorrichtung sind beispielsweise aus der DE 690 31 061 T2 bekannt und werden hier nicht näher erläutert.

Da die Erweichungstemperatur der PMMA-Kerne der Partikeln mit circa 124°C deutlich höher ist als die des Poly(ethylen-glykol)amins mit circa 60°C , bleibt deren ursprüngliche Gestalt bei entsprechender Beschränkung des Laserenergieeintrags im fertigen Gegenstand unverändert erhalten, so dass die Schrumpfung des fertigen Gegenstandes kaum stärker sein kann als das Verhältnis der Dicke der Zwischenschicht zu einem mittleren Radius der Kerne der Partikel. Diese Dicke kann z.B. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ bei einem mittleren Radius von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ betragen. Die Erweichungstemperatur der Tensidmonoschicht spielt aufgrund ihrer geringen Dicke und der damit verbundenen minimalen Energieabsorption keine Rolle.

Die unpolare Natur der Außenflächen der Partikel verhindert eine Agglomeration der Partikeln vor dem Erweichen der (Oberflächen- und) Zwischenschicht und gewährleistet so gleichmäßige Zwischenräume zwischen den unverbundenen Partikeln und entsprechend auch einen gleichmäßigen Energieeintrag des Laserstrahls in die Partikelschicht. Die Oberflächen des erhaltenen Gegenstandes sind daher gleichmäßig glatt und folgen genau dem vorgegebenen Muster der Laserbestahlung.

Patentansprüche

- 5 1. Partikel für die Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes mittels schichtaufbauender Verfahren enthaltend
- einen Kern aus mindestens einem ersten Material
 - eine erste Beschichtung des Kerns mit
- 10 einem zweiten Material,
wobei das zweite Material polar ist,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass auf der ersten Beschichtung eine zweite Beschichtung aus einem Tensid aufgebracht ist.
- 15 2. Partikel nach Anspruch 1
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass die Dicke der zweiten Beschichtung einer Monolage des Tensids entspricht.
- 20 3. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes aufweisend folgende Schritte:
- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Ziel-
- 25 fläche,
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahle,
- 30 so dass die Partikel in dem ausgewählten Teil verbunden werden,

- Wiederhohlen der Schritte des Auftragens und des Bestrahleins für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden, dadurch gekennzeichnet,
- dass Partikeln verwendet werden, auf deren Außenfläche ein Tensid aufgebracht ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes aufweisend folgende Schritte:

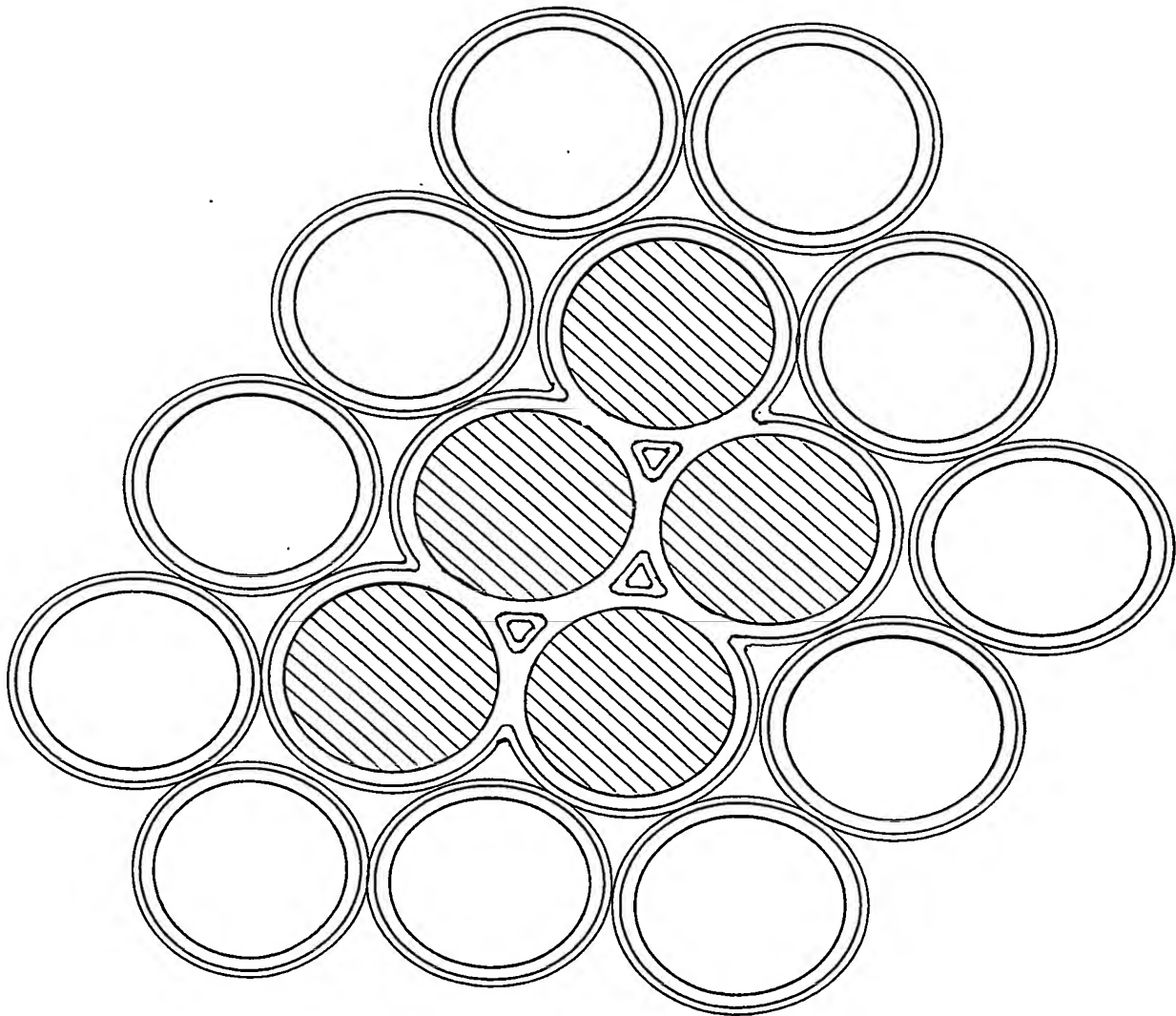
- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
- Bedrucken eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einer Flüssigkeit, in der zumindest Teile der Partikeln löslich sind, so dass die Partikel in dem ausgewählten Teil verbunden werden,
- Wiederhohlen der Schritte des Auftragens und des Bedruckens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden, dadurch gekennzeichnet,
- dass Partikeln verwendet werden, auf deren Außenfläche ein Tensid aufgebracht ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass Partikeln nach Anspruch 1 oder 2 verwendet werden.

6. Gegenstand aus miteinander verbundenen Partikeln, dadurch gekennzeichnet, dass er aus Partikeln nach einem der Ansprüche 1 oder 2 oder in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5 erhalten ist.

P803435/DE/1

1/1



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/DE 03/02113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B29C67/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B29C B01J C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK ;MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24 February 1999 (1999-02-24) paragraphs '0008!', '0012!', '0016! paragraph '0040! - paragraph '0044! paragraph '0045! paragraph '0109!; figures 5,6 claims 1,2,28,58,78,79; figure 4	1,3,6
P,X	WO 02 064354 A (VANTICO LTD ;ZHAO YONG (GB); PATEL RANJANA C (GB); PEACE RICHARD J) 22 August 2002 (2002-08-22) page 2, line 24 -page 3, line 5 page 7, line 22 -page 8, line 19 --- -/--	4,6

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2003

Date of mailing of the international search report

24/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pierre, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat^l Application No
PCT/DE 03/0013

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/016387 A1 (SHEN JIALIN) 7 February 2002 (2002-02-07) paragraph '0017! - paragraph '0018! paragraph '0026! - paragraph '0027! paragraph '0031! - paragraph '0033! -----	1-6
A	US 5 902 441 A (BREDT JAMES F ET AL) 11 May 1999 (1999-05-11) column 2, line 15 - line 38 column 3, line 45 - line 47 column 7, line 41 -column 8, line 14 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International

Application No

PCT/DE 03/00013

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0897745	A	24-02-1999	JP 10202082 A AU 1673797 A EP 0897745 A1 US 6210625 B1 JP 10258223 A WO 9730782 A1	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998 28-08-1997
WO 02064354	A	22-08-2002	WO 02064354 A1	22-08-2002
US 2002016387	A1	07-02-2002	DE 10026955 A1 EP 1163999 A2	13-12-2001 19-12-2001
US 5902441	A	11-05-1999	AT 211056 T DE 29724176 U1 DE 69709374 D1 DE 69709374 T2 EP 0925169 A1 HK 1019866 A1 JP 2000505737 T WO 9809798 A1 US 6416850 B1 US 6236460 B1 US 2002026982 A1	15-01-2002 13-04-2000 31-01-2002 20-06-2002 30-06-1999 04-10-2002 16-05-2000 12-03-1998 09-07-2002 22-05-2001 07-03-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B29C67/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B01J C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK ;MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Absätze '0008!, '0012!, '0016! Absatz '0040! - Absatz '0044! Absatz '0045! Absatz '0109!; Abbildungen 5,6 Ansprüche 1,2,28,58,78,79; Abbildung 4	1,3,6
P,X	WO 02 064354 A (VANTICO LTD ;ZHAO YONG (GB); PATEL RANJANA C (GB); PEACE RICHARD J) 22. August 2002 (2002-08-22) Seite 2, Zeile 24 -Seite 3, Zeile 5 Seite 7, Zeile 22 -Seite 8, Zeile 19 --- -/-	4,6

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24/10/2003

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pierre, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2002/016387 A1 (SHEN JIALIN) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Absatz '0017! - Absatz '0018! Absatz '0026! - Absatz '0027! Absatz '0031! - Absatz '0033! -----	1-6
A	US 5 902 441 A (BREDT JAMES F ET AL) 11. Mai 1999 (1999-05-11) Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 38 Spalte 3, Zeile 45 - Zeile 47 Spalte 7, Zeile 41 - Spalte 8, Zeile 14 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

International

Aktenzeichen

PCT/DE 03/01113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0897745 A	24-02-1999	JP 10202082 A AU 1673797 A EP 0897745 A1 US 6210625 B1 JP 10258223 A WO 9730782 A1	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998 28-08-1997
WO 02064354 A	22-08-2002	WO 02064354 A1	22-08-2002
US 2002016387 A1	07-02-2002	DE 10026955 A1 EP 1163999 A2	13-12-2001 19-12-2001
US 5902441 A	11-05-1999	AT 211056 T DE 29724176 U1 DE 69709374 D1 DE 69709374 T2 EP 0925169 A1 HK 1019866 A1 JP 2000505737 T WO 9809798 A1 US 6416850 B1 US 6236460 B1 US 2002026982 A1	15-01-2002 13-04-2000 31-01-2002 20-06-2002 30-06-1999 04-10-2002 16-05-2000 12-03-1998 09-07-2002 22-05-2001 07-03-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.